

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

T. Maekawa et al.  
3/22/04  
Q 80385  
10f1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   3 月 2 6 日  
Date of Application:

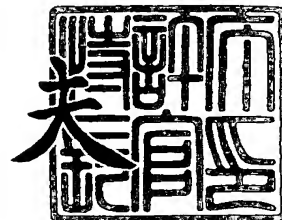
出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 0 8 5 6 8 0  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 0 8 5 6 8 0 ]

出   願   人            住 友 化 学 工 業 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月   3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 P155606

【提出日】 平成15年 3月26日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08F220/14

【発明者】

    【住所又は居所】 新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学工業株式会社内

    【氏名】 前川 智博

【発明者】

    【住所又は居所】 新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学工業株式会社内

    【氏名】 真鍋 健二

【特許出願人】

    【識別番号】 000002093

    【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100093285

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 久保山 隆

    【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

    【識別番号】 100113000

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 中山 亨

    【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

    【識別番号】 100119471

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 榎本 雅之

    【電話番号】 06-6220-3405

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 メタクリル酸メチル樹脂組成物およびその成形体

【特許請求の範囲】

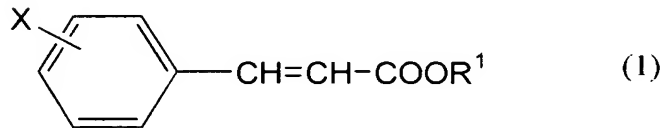
【請求項 1】

メタクリル酸メチル樹脂 100 質量部あたり 0.0005 質量部以上 0.1 質量部以下の 2- (1-アリールアルキリデン) 桂皮酸エステルが配合されてなるメタクリル酸メチル樹脂組成物。

【請求項 2】

2- (1-アリールアルキリデン) 桂皮酸エステルが式 (1)

【化 1】



〔式中、Xは水素原子、アルキル基またはアルコキシル基を示し、R¹はアルキル基を示す。〕

で示される化合物である請求項 1 に記載のメタクリル酸メチル樹脂組成物。

【請求項 3】

請求項 1 または請求項 2 に記載のメタクリル酸メチル樹脂組成物が成形されてなる成形体。

【請求項 4】

導光体である請求項 3 に記載の成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、メタクリル酸メチル樹脂組成物およびその成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】

メタクリル酸メチル樹脂は、無色で透明な熱可塑性樹脂として有用である。かかるメタクリル酸メチル樹脂の耐久性を向上したものとして、紫外線吸収剤を含有

するメタクリル酸メチル樹脂組成物が知られており、非特許文献1〔JETI、第46巻第5号（1998年発行）第116～121頁〕には、紫外線吸収剤として、サリチレート系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を含有するメタクリル酸メチル樹脂組成物が開示されている。

#### 【0003】

【非特許文献1】 JETI、第46巻第5号（1998年発行）第116頁～第121頁

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかし、かかる従来のメタクリル酸メチル樹脂組成物では、耐久性が必ずしも十分ではないか、耐久性をより向上するために大量の紫外線吸収剤を含有させると、紫外線吸収剤に起因するためか、僅かに着色するという問題があった。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

そこで本発明者は、無色で透明であるというメタクリル酸メチル樹脂の特性を損なうことなく、耐久性に優れたメタクリル酸メチル樹脂組成物を開発するべく鋭意検討した結果、2-（1-アリールアルキリデン）桂皮酸エステルを含有させることで、無色透明で、耐久性にも優れたメタクリル酸メチル樹脂組成物となし得ることを見出し、本発明に至った。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、メタクリル酸メチル樹脂100質量部あたり0.0005質量部以上0.1質量部以下の2-（1-アリールアルキリデン）桂皮酸エステルが配合されてなるメタクリル酸メチル樹脂組成物を提供するものである。

#### 【0007】

##### 【発明の実施の形態】

本発明のメタクリル酸メチル樹脂組成物は、メタクリル酸メチル樹脂および2-（1-アリールアルキリデン）桂皮酸エステルを含む。メタクリル酸メチル樹脂

とは、単量体単位としてメタクリル酸メチル単位を50質量%以上含む重合体であり、実質的にメタクリル酸メチルの単独重合体であるポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチル50重量%以上とこれと共重合可能な不飽和単量体50重量%以下との共重合体などが挙げられる。

#### 【0008】

メタクリル酸メチルと共重合可能な不飽和単量体としては、例えば、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルのような、メタクリル酸メチル以外のメタクリル酸エステル類、

アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチルのようなアクリル酸エステル類、

メタクリル酸、アクリル酸のような不飽和酸類、

スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、無水マレイン酸、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミドなどが挙げられ、必要に応じてそれらの2種以上を用いることもできる。かかる共重合体は、無水グルタル酸単位やグルタルイミド単位を含有していてもよい。

#### 【0009】

成形加工が容易となることから、上記メタクリル酸メチルと共重合可能な不飽和単量体としては、アクリル酸メチルのようなアクリル酸アルキル類が好ましく、該不飽和単量体としてアクリル酸アルキルを含む場合、上記共重合体における単量体単位組成としては、好ましくは、メタクリル酸メチル単位が80質量%~99.5質量%、アクリル酸アルキル類単位が0.5質量%~20質量%の範囲である。

#### 【0010】

水を吸収しにくくなることから、上記メタクリル酸メチルと共重合可能な不飽和単量体としては、スチレンが好ましく、該不飽和単量体としてスチレンを含む場合、上記共重合体における単量体単位組成として好ましくは、メタクリル酸メチ

ル単位が60質量%～90質量%、スチレン単位が10質量%～40質量%の範囲である。

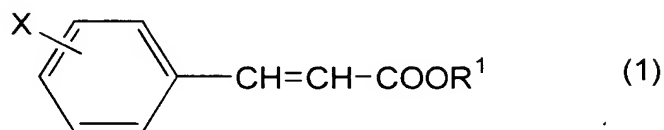
### 【0011】

本発明のメタクリル酸メチル樹脂組成物は、メタクリル酸メチル系樹脂に2-（1-アリールアルキリデン）桂皮酸エステルを含有する。2-（1-アリールアルキリデン）桂皮酸エステル類の含有量は、メタクリル酸メチル100質量部あたり、耐久性の観点から0.0005重量部以上、好ましくは0.003重量部以上、さらに好ましくは0.005重量部以上である。また、透明性の観点から、0.1重量部以下、好ましくは0.05重量部以下、さらに好ましくは0.03重量部以下である。

### 【0012】

2-（1-アリールアルキリデン）桂皮酸エステルとしては、耐久性の観点から、式（1）

#### 【化2】



〔式中、Xは水素原子、アルキル基またはアルコキシル基を示し、R<sup>1</sup>はアルキル基を示す。〕

で示される化合物であることが好ましい。

### 【0013】

置換基Xにおけるアルコキシル基は、直鎖状であってもよいし、分枝状であってもよく、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、n-ペントキシ基などの炭素数1～6程度のアルコキシル基が挙げられ、好ましくは炭素数1～4程度のアルコキシル基である。アルキル基は、直鎖状であってもよいし、分枝状であってもよく、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基などの炭素数1～6程度のア

ルキル基が挙げられ、好ましくは炭素数 1～4 程度のアルキル基であり、さらに好ましくはメトキシ基である。置換基 X はアルコキシル基であることが好ましい。

#### 【0014】

置換基 R<sup>1</sup>におけるアルキル基としては、通常は炭素数 1～10 程度のアルキル基が挙げられ、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デカニル基、1-メチルペンチル基、1-エチルペンチル基、1-メチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基などの炭素数 1～10 程度のアルキル基などが挙げられ、好ましくはメチル基、2-エチルヘキシル基などである。

#### 【0015】

本発明のメタクリル酸メチル樹脂組成物は、ヒンダードアミン類を含有していてもよい。ヒンダードアミン類としては、例えば 2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジン骨格を有する化合物が挙げられる。

#### 【0016】

かかるヒンダードアミン類としては、例えばコハク酸ジメチル/1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ((6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)イミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル)((2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ)ヘキサメチレン((2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ))、2-(2, 3-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、N, N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン/2, 4-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ)-6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン縮合物、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、コハク酸ビス(2, 2, 6, 6

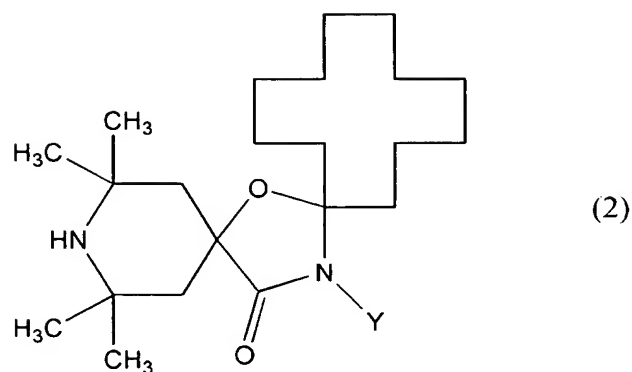


ーテトラメチルー４－ピペリジル)などが挙げられる。

【0017】

また、式(2)

【化3】



[式中、Yは水素原子、炭素数1～20のアルキル基、全炭素数2～20のカルボキシアリル基、全炭素数2～25のアルコキシアリル基または全炭素数3～25のアルコキシカルボニルアルキル基を表わす。]

で示される化合物も挙げられる。

【0018】

置換基Yにおけるアルキル基は、直鎖状であってもよいし、分枝状であってもよい。カルボキシアリル基を構成するアルキル基は、直鎖状であってもよいし、分枝状であってもよい。アルコキシアリルを構成する2つのアルキル基は、それぞれ直鎖状であってもよいし、分枝状であってもよい。置換基Yとしては、水素原子または全炭素数5～24のアルコキシカルボニルアルキル基が好ましく、水素原子またはアルコキシカルボニルエチル基であるのがさらに好ましい。アルコキシカルボニルエチル基としては、例えばドデシルオキシカルボニルエチル基、テトラデシルオキシカルボニルエチル基、ヘキサデシルオキシカルボニルエチル基、オクタデシルオキシカルボニルエチル基などが挙げられる。

【0019】

ヒンダードアミン類を含有する場合、その含有量はメタクリル酸メチル樹脂100質量部あたり通常は0.0001質量部以上、好ましくは0.001質量部以上、さらに好ましくは0.003質量部以上であり、コストの点で通常は0.1

質量部以下、好ましくは0.05質量部以下、さらに好ましくは0.03質量部以下であり、通常は2-(1-アリールアルキリデン)桂皮酸エステルに対して1質量倍以下、好ましくは0.1質量倍以上0.8質量倍以下である。

#### 【0020】

本発明のメタクリル酸メチル組成物は、種々の添加剤を含有していてもよい。かかる添加剤としては、例えば、シロキサン系架橋樹脂粒子、スチレン系架橋樹脂粒子、アクリル系架橋樹脂粒子、ガラス粒子、タルク、炭酸カルシウム、硫酸バリウムのような光拡散剤や艶消剤が挙げられる。アルキルスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウム、ステアリン酸モノグリセライド、ポリエーテルエステルアミドのような帯電防止剤も挙げられる。ヒンダードフェノール類のような酸化防止剤も挙げられる。燐酸エステル類のような難燃剤も挙げられる。パルミチン酸、ステアリルアルコールのような滑剤も挙げられる。これらの添加剤はそれぞれ単独で用いられてもよいし、2種以上を組み合わせ用いられてもよい。

#### 【0021】

かかる本発明のメタクリル酸メチル樹脂組成物は、例えばメタクリル酸メチル樹脂および2-(1-アリールアルキリデン)桂皮酸エステルを熔融混練する方法により製造することができる。本発明のメタクリル酸メチル樹脂組成物がヒンダードアミン類や添加剤を含有する場合には、メタクリル酸メチル樹脂および2-(1-アリールアルキリデン)桂皮酸エステルと共にヒンダードアミン類や添加剤を熔融混練すればよい。熔融混練するには、例えば一軸押出機、二軸押出機などの押出機や、ニーダーを用いればよい。

#### 【0022】

メタクリル酸メチル樹脂を製造するための上記単量体を2-(1-アリールアルキリデン)桂皮酸エステルと混合してから重合させる方法により製造することもできる。ヒンダードアミン類や添加剤を含有するメタクリル樹脂組成物を製造するには、単量体を2-(1-アリールアルキリデン)桂皮酸エステルと、ヒンダードアミン類や添加剤と混合してから重合させればよい。重合は回分式で行なってもよいし、連続式で行なってもよい。セル内で重合させることで、メタクリル酸メチル樹脂組成物の成形体を得ることができる。

## 【0023】

メタクリル酸メチル樹脂組成物を導光体に成形するには、例えばTダイやロールユニットを介して押出成形により板状に成形してもよいし、射出成形やプレス成形により板状または楔状に成形してもよい。また、キャスト重合により、板状に成形された組成物を得てもよい。

## 【0024】

本発明のメタクリル酸メチル樹脂組成物は、無色透明であり、また耐久性も十分であるので、これを成形した成形体は、例えば光学部品として好適に用いられ、特に導光体として好ましく用いられる。かかる導光体は、画面サイズが14型（対角35.6cm）以上、好ましくは20型（対角50.8cm）以上の液晶表示装置などのバックライトに好適に用いられる。

## 【0025】

## 【発明の効果】

本発明のメタクリル酸メチル樹脂組成物は、無色透明というメタクリル酸メチル樹脂の特性を損なうことなく、耐久性が向上している。

## 【0026】

## 【実施例】

以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明は、かかる実施例によって限定されるものではない。

## 【0027】

## 実施例1

メタクリル酸メチル樹脂（メタクリル酸メチル単位96質量%およびアクリル酸メチル単位4質量%の共重合体、ペレット状）100質量部と、2-（パラメトキシベンジリデン）桂皮酸2-エチルヘキシル〔式（1）における置換基Xがメトキシ基に相当し、R<sup>1</sup>が2-エチルヘキシル基に相当する化合物〕0.003質量部とを室温で混合したのち、一軸押出機〔スクリュー径40mm、ベント付〕に投入して熔融混練し、押出温度250℃でTダイ（リップ幅250mm、リップ間隔6mm）から押出したのち、3本のポリッシングロールの間を通過させながら冷却して、厚み3.5mm、幅22cmの連続状のシートに成形した。得

られたシートを幅 7 cm、長さ 30 cm の短冊状に切出し、端面を鏡面研磨して試験片を得た。

#### 【0028】

図 1 に示すように、この試験片(1)の短辺側端面の一方(11)から長辺方向(L)に白色光(2)を入射したときに、試験片(1)の内部を長辺方向に透過して他方の短辺側端面(12)から出射する透過光(3)について、波長 400 nm での光線透過率 ( $T_{400}$ ) および波長 380 nm ~ 780 nm の範囲での平均透過率 ( $T_t$ ) を求めたところ、 $T_{400}$  は 72%、 $T_t$  は 82% であり、 $T_{400}$  と  $T_t$  との比 ( $T_{400}/T_t$ ) は 0.88 であった。この透過光を目視で観察したところ、殆ど着色のないものであった。

上記で得た試験片に 60℃ で 8 日間、紫外線を照射したのち、上記と同様の評価をしたところ、 $T_{400}$  は 78%、 $T_t$  は 82% であり、 $T_{400}/T_t$  は 0.95 であった。透過光を目視で観察したところ、殆ど着色のないものであった。

#### 【0029】

##### 比較例 1

2- (パラメトキシベンジリデン) 桂皮酸 2-エチルヘキシルを用いない以外は実施例 1 と同様に操作して試験片を得、評価したところ、 $T_{400}$  は 81%、 $T_t$  は 84% であり、 $T_{400}/T_t$  は 0.96 であった。透過光を目視で観察したところ、殆ど着色のないものであった。

#### 【0030】

上記で得た試験片に実施例 1 と同様にして紫外線を照射したところ、 $T_{400}$  は 0%、 $T_t$  は 37% であり、 $T_{400}/T_t$  は 0 であった。透過光を目視で観察したところ、黄色味を帯びていた。

#### 【0031】

##### 比較例 2

2- (パラメトキシベンジリデン) 桂皮酸 2-エチルヘキシルに代えて、2- (2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) -2H-ベンゾトリアゾール 0.01 質量部を用いる以外は実施例 1 と同様に操作して、試験片を得、評価したところ、 $T_{400}$  は 39%、 $T_t$  は 78% であり、 $T_{400}/T_t$  は 0.50 であった。この試験

片は、実施例 1 で得た試験片と比較して  $T_{400}/T_t$  が小さい。また、透過光を目視で観察したところ、薄く黄色味を帯びていた。

### 【0032】

#### 比較例 3

2- (パラメトキシベンジリデン) 桂皮酸 2-エチルヘキシルに代えて、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン 0.01 質量部を用いる以外は実施例 1 と同様に操作して、試験片を得、評価したところ、 $T_{400}$  は 36%、 $T_t$  は 78% であり、 $T_{400}/T_t$  は 0.46 であった。この試験片は、実施例 1 で得た試験片と比較して  $T_{400}/T_t$  が小さい。また、透過光を目視で観察したところ、薄く黄色味を帯びていた。

### 【0033】

#### 比較例 4

2- (パラメトキシベンジリデン) 桂皮酸 2-エチルヘキシルに代えて、2, 2'-メチレンビス (4- (1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) -6- (2H-ベンゾトリアゾール-2-イル) フェノール) 0.01 質量部を用いる以外は実施例 1 と同様に操作して、試験片を得、評価したところ、 $T_{400}$  は 3%、 $T_t$  は 76% であり、 $T_{400}/T_t$  は 0.04 であった。この試験片は、実施例 1 で得た試験片と比較して  $T_{400}/T_t$  が小さい。また、透過光を目視で観察したところ、黄色味を帯びていた。

### 【図面の簡単な説明】

#### 【図 1】

実施例における試験片の評価方法を説明するための模式的斜視図である。

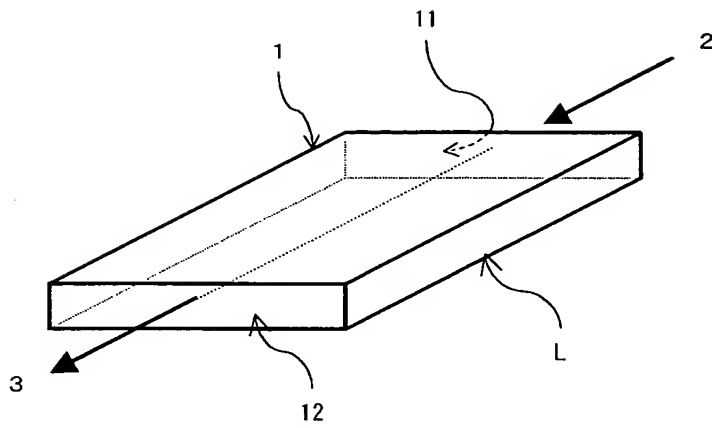
#### 【符号の説明】

- 1 : 試験片
- 11 : 短辺側端面
- 12 : 短辺側端面
- 2 : 白色光短辺側端面
- 3 : 透過光
- L : 長辺方向

【書類名】

図面

【図 1】



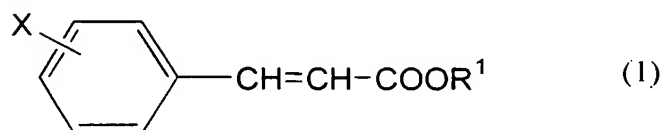
- |         |               |
|---------|---------------|
| 1 : 試験片 | 11、12 : 短辺側端面 |
| 2 : 白色光 | L : 長辺方向      |
| 3 : 透過光 |               |

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 無色透明で、耐久性に優れたメタクリル酸メチル樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 本発明のメタクリル酸メチル樹脂組成物は、メタクリル酸メチル樹脂 100 質量部あたり 0.0005 質量部以上 0.1 質量部以下の 2-(1-アリアルアルキリデン)桂皮酸エステル、例えば一般式 (1)



〔式中、Xは水素原子、アルキル基またはアルコキシル基を示し、 $\text{R}^1$ はアルキル基を示す。〕

で示される化合物が配合されてなる。導光体などの成形体として好適である。

【選択図】 なし

特願 2003-085680

出願人履歴情報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号  
氏名 住友化学工業株式会社